

氏名	小林 四郎 こばやし しろう
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第171号
学位授与の日付	昭和44年7月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科合成化学専攻
学位論文題目	Several Reactions of Isocyanide and Related Compounds (イソシアニドおよび関連化合物を用いる数種の反応)

(主査)
論文調査委員 教授 三枝 武夫 教授 古川 淳二 教授 小田 良平

論文内容の要旨

遷移金属錯体を触媒とした一酸化炭素の反応は、錯塩化学ならびに合成化学の両面からみて、重要であり、これについては多くの研究がなされている。一方、一酸化炭素と等電子構造とをもつものにイソシアニドがあるが、これについては、金属イオンに配位したいわゆる錯化合物に関する錯塩化学的な研究に限られ、金属錯体を触媒としたイソシアニドの反応は殆んど研究されていない。

本論文は、周期律表I B族およびII B族の金属の化合物、とくに、銅の化合物あるいは金属銅を触媒として、イソシアニドの新しい反応を数種見出し、その錯体触媒の作用機構をしらべた研究を中心にまとめたものである。また、金属錯体触媒によるイソシアニドの新反応と対比させて、一酸化炭素およびカルベンの銅塩触媒反応、ならびにイソシアニドの反応をもあわせて研究している。全体で3編、12章からなっている。

まず、第1編 (Part 1) では、銅化合物を中心とした、周期律表I BおよびII B族金属化合物を触媒に用いたイソシアニドの数種の挿入反応を述べている。即ち、第1級および第2級アミンの N-H、アルコールの O-H、メルカプタンの S-H、シランの Si-H、ならびにホフフィンの P-H 結合に、イソシアニドの孤立電子対をもった炭素が挿入され、それぞれ、相当するホルムイミド酸の誘導体が高収率で生成する。

第1章では第1級および第2級アミンとイソシアニドとの反応を述べている。触媒がなければたとえ110—120°Cに加熱してもこの両者は反応せず定量的に回収されるが、銅化合物等の触媒を0.5モル%程度加えると、ほぼ定量的に反応して相当するホルムアミジンを生ずる。脂肪族アミンとの反応はとくに起こり易く、室温でも円滑に進む。触媒としては、銅、銀、金、亜鉛、およびカドミウムの化合物が有効である。銅については、銅の原子価およびアニオンの種類の影響が見かけ上あまりないことが示されている。ただし、塩化第2銅を触媒として用いた場合には、それがイソシアニドによって塩化第1銅に還元されることが別個の実験で見出されている。また、興味あることは金属銅がすぐれた触媒作用をもつことで

ある。とくに、金属銅がイソシアニドと可溶性の錯体を形成し、反応が均一な液相中で進むことは金属銅の触媒作用から見て重要な知見である。

この錯体触媒の作用機構に関して、塩化第1銅とシクロヘキシルイソシアニドおよびピペリジンの3成分からなる錯体が単離されている。この錯体は室温で徐々に分解し、反応生成物にあたるホルムアミジンを生ずる。この知見は、反応試薬がともに共通の金属に配位した、いわゆる「混合リガンド錯体」が触媒反応の場であるとする考え方に強い支持を与えるものである。

第2章は、アルコールとイソシアニドからのホルムイミデートの合成を述べている。従来、アルコールはイソシアニドと反応せず、アルコールはイソシアニドの反応に対するイナートな溶媒として用いられることがあった。ところが、金属銅や適当な銅化合物を触媒として加えると、アルコールとイソシアニドとの反応がほぼ定量的に進むことが知られ、ホルムイミデート合成に有用な反応があらたに見出された。多くの検索実験の結果、触媒は二つに大別されることがわかった。第1群は金属銅および酸化第1銅、酸化第2銅で、数多くの種類のアルコールとイソシアニドとの反応を接触する。一方、第2群には、塩化第1銅やシアン化第1銅があって、これらは、脂肪族の飽和アルコールとイソシアニドとの反応には触媒作用を示さないが、アリルアルコール、メタリルアルコール、シナミルアルコール等の β , γ -不飽和アルコールやN,N-ジメチルアミノエタノールとイソシアニドとの反応には有効である。第1群と第2群とは、イソシアニドおよびアルコールの配位力の強弱に差異のあることが赤外吸収スペクトルによってあきらかにされ、それらの触媒作用の相異は「混合リガンド錯体」の考え方で合理的に説明されている。

第3章はメルカプタンとイソシアニドとからチオホルムイミデートが生ずる反応を取扱っている。種々の銅化合物が有効な触媒となっており、この反応を室温でも円滑に進行させる。ただし、この反応は、高温、たとえば100°Cでは、とくに触媒を加えなくても進行する。触媒を加えない場合にはラジカル機構で進み、銅触媒反応とは異なることがあきらかにされている。ラジカル反応に対しては、別にくわしい検討がなされ、第3編にまとめられている。この第3章では、ほかに、生成するチオホルムイミデートのsyn-anti構造について、NMRによる検討が加えられている。

第4章はトリアルキルシランとイソシアニドとが銅触媒、たとえば、銅アセチルアセトネートの存在下に反応し、シランのケイ素と水素との結合の間に、イソシアニドの末端炭素が挿入された形の新しい有機ケイ素化合物が生成することを述べている。この反応は、塩化白金酸を触媒としたトリアルキルシランとエチレンとの反応に対比して考えられ、イソシアニドのいわゆるHydrosilationとも称せられるべきものである。ただし、エチレンのHydrosilationに有効な塩化白金酸はイソシアニドのそれには触媒作用を示さず、また、銅アセチルアセトネートはエチレンのHydrosilationにはきかない。

第5章はジアルキルホスフィンとイソシアニドとの組合わせに関するもので、酸化第1銅の存在下、両者はスムーズに反応し、ホルムイミドイルジアルキルホスフィンをあたえる。

第2編は一酸化炭素ならびにジアゾ化合物から窒素が脱離して生ずる不安定種カルベンの銅触媒反応を述べている。

第1章は銅化合物触媒の存在下第1級アミン又は第2級アミンと一酸化炭素とから、相当するN-アルキルホルムアミドの合成反応を取扱っている。周期律表IV族~VIII族のいわゆる遷移金属化合物を触媒とす

の場合にくらべて、銅化合物を触媒とする場合は、N-アルキルホルムアミド生成の選択性ならびに収率が高い。また、水の存在が銅化合物の触媒作用を増進させることも見出している。これらの知見は、水溶液中で、ジメチルアミンからジメチルホルムアミドの合成を可能にし、工業的な立場からも重要である。

第2章は、塩化第1銅およびシアン化第1銅がジアゾメタンならびにジアゾ酢酸エチルとアミンとの反応に有効な触媒になることを述べている。ジアゾ化合物から窒素が脱離して生ずるカルベンの炭素は孤立電子対をもつ点でイソシアニドと似ている所からこの研究が行なわれたものである。生成物は、孤立電子対をもつ炭素が、窒素-水素結合に挿入されたものである。

第3章では塩化銅触媒によるメルカプタンおよびアルコールとジアゾ酢酸エステルとの反応がしらべられている。脂肪族メルカプタンとジアゾ酢酸エステルとは塩化第1銅存在下に反応し、主生成物として、メルカプタンのS-H結合にカルベン炭素が挿入されたものをあたえる。その他、3種の副生成物が単離、同定され、それらの生成が、Stevens転位を含むスキームで合理的に説明されている。

アルコールとジアゾ酢酸エステルの反応では7種類の生成物が、それぞれ7~16%の収率で生成する。生成物の検索はほぼ完全に行なわれ、生成物収率の合計は91%にまでなっている。反応のコースに重要な生成物の生成過程は、メルカプタンの場合と同様に、Stevens転位を含むスキームで示されている。

第4章は塩化第1銅および塩化第2銅とジアゾ酢酸エステルとの反応を述べている。塩化第1銅の場合は、ジアゾ酢酸エステルのみから由来するマレイン酸エステルおよびフマル酸エステルが生ずるが、塩化第2銅のときには、モノクロル酢酸エステル、ジクロル酢酸エステル、ジクロルマレイン酸エステルおよびジクロルフマル酸エステルが生成し、塩化第2銅は第1銅に還元される。モノクロル酢酸エステルおよびジクロルマレイン酸エステルならびにジクロルフマル酸エステルの生成に対して、有機銅化合物を中間的に経るスキームが提案されている。

第3編は、イソシアニドとメルカプタンとのラジカル反応、ニトロオレフィンとの反応および酸化窒素との反応を述べている。

第1章は、イソシアニドとメルカプタンとのラジカル反応である。第1編第3章でのべたように、銅化合物触媒が存在しないときにも、高温、たとえば100°C、で両者は反応する。2通りの反応形式があって、第1の形式ではチオホルムイミデートが生成し、第2の形式では、メルカプタンのアルキル基に水素のついた飽和炭化水素と、イソシアニドに硫黄のついたチオイソシアナートとが生成する。反応形式はメルカプタンの種類によって支配され、第1級メルカプタンおよびチオフェノールは第1の反応形式をとり、第3級メルカプタンならびにベンジルメルカプタンでは第2の反応形式をとる。第2級メルカプタンでは両者の反応形式が併発する。アゾビスイソブチロニトリルや紫外線照射の促進効果ならびにヒドロキノンやベンゾキノンの禁止作用から、ラジカル反応機構が推論された。また、二つの反応形式に共通のラジカル中間体としてチオホルムイミドイルラジカルを含む反応のスキームが提出された。さらに、置換フェニルイソシアニドと第3ブチルメルカプタンとの反応における置換基の効果が、反応スキームを支持するものとして述べられている。

第2章はニトロオレフィンとイソシアニドとの反応に関するものである。生成物は、 α -シアノカルボン酸アミドのN-アルキル化物で、これを説明する反応スキームが出されている。

第3章では、イソシアニドが酸化窒素を脱酸素する作用を見出している。イソシアニドはイソシアナートになり酸化窒素は窒素になる。

論文審査の結果の要旨

遷移金属錯体を触媒とした一酸化炭素の反応は、錯塩化学ならびに合成化学の両面から見て重要であり、これについては多くの研究がなされている。一方、一酸化炭素と等電子構造をもつイソシアニドについては、金属イオンに配位した錯化合物に関する錯塩化学的研究に限られ、錯体を触媒としたイソシアニドの反応は殆んど研究されていない。

本論文は、周期律表I B族およびII B族金属の化合物、とくに、銅の化合物を触媒として、イソシアニドの新しい反応を数種見出し、その錯体触媒の作用機構をしらべた研究を中心にまとめたものである。また、イソシアニドの錯体触媒反応と対比させて、一酸化炭素およびカルベンの銅塩触媒反応、ならびに錯体触媒を用いないイソシアニドの反応をもあわせて研究している。全体で3編、12章からなっている。

本研究であきらかにされたイソシアニドの金属錯体触媒反応は、第1級および第2級アミンのN-H、アルコールのO-H、メルカプタンのS-H、シランのSi-H、ならびにホスフィンのP-Hの結合に、イソシアニドの孤立電子対をもつ炭素が挿入されるものであって、それぞれ、相当するホルムイミド酸の誘導体が高収率で生成する。触媒としては、周期律表I B族およびII B族金属の化合物、とくに銅化合物、あるいは金属銅である。

アミンとイソシアニドとの反応では、ホルムアミジンがほぼ定量的に生成するが、触媒としては銅、銀、金、亜鉛およびカドミウムの化合物が有効である。銅については、1価の塩および金属銅が触媒として働く。とくに、金属銅がイソシアニドと可溶性の錯体を形成し、それが触媒作用を営むことは興味深い。

錯体触媒の作用機構に関して、塩化第1銅とシクロヘキシルイソシアニドおよびピペリジンの3成分からなる錯体が単離されている。この錯体は室温で徐々に分解し、反応生成物にあたるホルムアミジンを生ずる。この知見は、所謂「混合リガンド錯体」を通して反応が進むという考え方を支持するものである。

アルコールとイソシアニドとは銅又は適当な銅化合物の存在下に反応してホルムイミデートをあたえる。多くの検索実験の結果、種々の触媒が見出され、それらが二つに大別されることがわかった。第1群は金属銅および酸化第1銅、酸化第2銅で、種々のアルコールとイソシアニドとの反応を接触する。一方、第2群には、塩化第1銅やシアン化第1銅があって、これらは飽和脂肪族アルコールとイソシアニドとの反応には触媒作用を示さないが、アリルアルコール、メタリルアルコール、シンナミルアルコール等の β 、 γ -不飽和アルコールやN,N-ジメチルアミノエタノールとイソシアニドとの反応には有効である。第1群と第2群とのちがいが、イソシアニドとアルコールの触媒に対する配位力の相対的な強さの差によって説明されている。

メルカプタンとイソシアニドとは、種々の銅化合物触媒によって、円滑に反応し、チオホルムイミデートをあたえる。これとは別に、両者がラジカル機構によっても反応することが知られた。生成するチオホルムイミデートのsyn-anti構造について、NMRによる検討が加えられている。

トリアルキルシランとイソシアニドとは、また、銅アセチルアセトナートの存在下に反応し、シランのケイ素と水素との結合の間にイソシアニドの末端炭素が挿入された形の新しい有機ケイ素化合物が生成する。この反応は、塩化白金酸触媒によるエチレンの Hydrosilation と対比するものとして考えられ、イソシアニドの新しいタイプの Hydrosilation である。

ジアルキルホスフィンとイソシアニドとは、塩化第1銅の存在下に反応し、ホルムイミドイルジアルキルホスフィンが好収率で生成する。

つぎに、イソシアニドと似た電子構造をもつ一酸化炭素およびカルベンの銅触媒反応がまとめられている。

第1級アミンおよび第2級アミンは銅化合物存在下一酸化炭素と反応して相当するN-アルキル置換ホルムアミドを高収率、高選択率で与える。また、水が銅化合物の触媒作用を増進させる。これらの結果は、水溶液中で、ジメチルアミンからジメチルホルムアミドの合成を可能にし、工業的な立場からも重要である。

カルベンの銅触媒反応においては、主としてジアゾ酢酸エステルがカルベン源としてとりあげられ、これとアミン、メルカプタンおよびアルコールとの反応が知られている。第1級アミン、第2級アミンとの反応では N-H 結合へカルベンが挿入されたものが選択的に生ずる。メルカプタンとの反応では S-H 結合へのカルベンの挿入生成物が主生成物として得られるが、同時にそれがカルベンと2次的に反応したとみられる3種の副生成物がともに生成する。アルコールとの反応では、生成物は7種である。生成物の検索はほぼ完全に行なわれ、その合計収率は91%に達する。生成物は、アルコールの O-H 結合にカルベンが挿入された1次生成物とそれから誘導されるもの、ならびにカルボエトキシカルベンの2量化、3量化によるものとして合理的に説明されている。また、以上の銅触媒反応に関連して、塩化第2銅とジアゾ酢酸エステルとの反応が知られている。

最後に、錯体触媒を用いないイソシアニドのメルカプタンとのラジカル反応、ニトロオレフィンとの反応、ならびに酸化窒素との反応がまとめられている。メルカプタンとのラジカル反応には2通りの反応形式がある。第1はチオホルムイミデートをあたえるものであり、第2の形式は、メルカプタンのアルキル基に水素のついた飽和炭化水素とイソシアニドに相当するチオイソシアナートとを生成するものである。反応形式はメルカプタンの種類によって支配され、第1級メルカプタンおよびチオフエノールは第1の形式をとり、第3級メルカプタンおよびベンジルメルカプタンは第2の形式をとる。第2級メルカプタンでは両形式が併発する。チオホルムイミドイルラジカルを両形式に共通のラジカル中間体として含む反応スキームが出されている。

以上、本論文はイソシアニドおよびこれに関連する化合物の新しい反応を見出し、その反応機構、とくに銅触媒の作用機構に対する重要な知見を加えており、学術上はもとより、工業上も貢献する所がすくなくない。

よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。